



ArcheoSciences
Revue d'archéométrie

29 | 2005
Varia

Caractérisation *in situ* du pigment noir de quelques oeuvres pariétales de la Grotte de Rouffignac à l'aide d'un système portable d'analyse par fluorescence X (XRF)

Jacques de Sanoit, Dominique Chambellan et Frédéric Plassard



Édition électronique

URL : <https://journals.openedition.org/archeosciences/614>
DOI : 10.4000/archeosciences.614
ISBN : 978-2-7535-1594-9
ISSN : 2104-3728

Éditeur

Presses universitaires de Rennes

Édition imprimée

Date de publication : 31 décembre 2005
Pagination : 61-68
ISSN : 1960-1360

Référence électronique

Jacques de Sanoit, Dominique Chambellan et Frédéric Plassard, « Caractérisation *in situ* du pigment noir de quelques oeuvres pariétales de la Grotte de Rouffignac à l'aide d'un système portable d'analyse par fluorescence X (XRF) », *ArcheoSciences* [En ligne], 29 | 2005, mis en ligne le 31 décembre 2007, consulté le 31 janvier 2022. URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/614> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/archeosciences.614>

Caractérisation *in situ* du pigment noir de quelques oeuvres pariétales de la Grotte de Rouffignac à l'aide d'un système portable d'analyse par fluorescence X (XRF)

Jacques de SANOIT*, Dominique CHAMBELLAN* et Frédéric PLASSARD**

Résumé : La Grotte de Rouffignac (Dordogne) est un site d'art paléolithique qui renferme, entre autre, un patrimoine important d'œuvres pariétales réalisées au trait noir (mammouths, bisons, rhinocéros laineux, chevaux, bouquetins...). Bien qu'aucune datation directe n'ait été réalisée à ce jour, les œuvres graphiques de cette caverne sont en général rattachées au Magdalénien. Pour la première fois, des analyses non destructives *in situ* du pigment noir ont pu être effectuées grâce à l'utilisation d'un système portable d'analyse par fluorescence X (X-Ray Fluorescence). L'installation utilisée est constituée principalement d'un petit générateur X (Bullet™ 40 kV, Moxtek), d'un détecteur SDD (silicon drift detector, Röntec 1102) refroidi par effet Peltier et d'un dispositif de pointage optique, le tout étant relié à un système portable d'acquisition de données spectrométriques. Les spectres expérimentaux obtenus sur la *frise des trois rhinocéros*, le *cheval au rognon de silex*, la *frise des dix mammouths* et quelques animaux du *Grand Plafond* ont montré une présence systématique de manganèse sur toutes les figures. Cette hypothèse avait déjà été avancée par Graziosi en 1956 dans la revue «La Nature» suite à l'analyse destructive d'un prélèvement effectué sur l'un des chevaux du *Grand Plafond*. Une modélisation de type Monte Carlo a permis une première approche quantitative dans l'analyse du pigment des dessins au trait noir. Nous sommes en mesure d'affirmer que le minerai de manganèse utilisé ne provient pas d'une source unique car certains traits de dessin contiennent du manganèse, du baryum et du fer dans des proportions variables. Aucune figure étudiée n'a été exécutée exclusivement au charbon, ce qui complique sérieusement la détection d'un échantillon utilisable pour une datation par le radiocarbone. Des analyses complémentaires non destructives *in situ* de type PIXE (Particles Induced X-ray Emission) utilisant le rayonnement α du ^{210}Po comme source excitatrice sont à envisager pour diminuer la limite de détection des éléments de numéro atomique (Z) compris entre 11 et 16 dans les couches superficielles du pigment noir, là où la méthode XRF est peu performante.

Abstract: The Rouffignac cave in Dordogne (France) is a palaeolithic site which contains, among others, an important patrimony of cave art realized with black pigment (mammoth, bison, woolly rhinoceros, horse, ibex). Although no direct dating has ever been realized to date, the graphic works of this cave are generally connected to the Magdalenian age by cross-dating (stylistic comparison). For the first time, *in situ* non destructive analyses of this pigment were able to be made due to the use of a portable XRF system (X-Ray Fluorescence). The experimental set-up is mainly constituted with a small X-ray generator (Bullet™ 40 kV, Moxtek), a SDD detector (silicon drift detector, Röntec 1102) cooled by a Peltier cryostat and an optical system, the whole being connected to a portable system for acquisition of spectrometric data. The experimental spectra obtained on the *three rhinoceros frieze*, the *horse over the flint nodule*, the *ten mammoth frieze* and some animals of the *Grand Plafond* showed a systematic presence of manganese in all figures. This hypothesis had been already suggested by Graziosi in 1956 in the review "La Nature" after a destructive analysis of a sample taken on one of the horses of the *Grand Plafond*. A Monte-Carlo simulation allowed a first quantitative approach in the analysis of the black pigment of the drawings. We can assess that the used manganese ore does not only result from a unique source because variable ratios of manganese, barium and iron were probed in the black pigment. None of the studied drawing was executed exclusively with black charcoal that would have made the selection of a sample suitable for radiocarbon dating less complicated. Additional non destructive *in situ* analysis using a portable PIXE set-up (Particles Induced X-ray Emission) equipped with a ^{210}Po as radiation source can be foreseen to allow the detection of elements with atomic numbers (Z) between 11 and 16 in the first layers of the black pigment, there where the XRF method is less successful.

Mots-clés : Art pariétal, manganèse, mesure *in situ*, pigment noir, Rouffignac, XRF.

Key-words: Cave art, manganese, *in situ* measurement, black pigment, Rouffignac, XRF.

1. Introduction

La Grotte de Rouffignac (Dordogne, France) est un site d'art pariétal paléolithique. Elle forme un dédale de plusieurs kilomètres de couloirs réparti sur trois

étages superposés dont seul le niveau supérieur, le plus volumineux, a été fréquenté par les artistes préhistoriques. Bien qu'aucune datation directe n'ait pu à ce jour être réalisée, les œuvres de cette caverne sont, en général, rattachées à l'époque du Magdalénien moyen à supérieur

* CEA LIST - Département des Technologies du Capteur et du Signal, CE-Saclay, 91193 GIF-SUR-YVETTE.

jacques.desanoit@cea.fr ; dominique.chambellan@cea.fr

** S.A.R.L. Grotte de Rouffignac, 24580 ROUFFIGNAC-SAINT-CERNIN. grottederouffignac@wanadoo.fr, UMR 5199 PACEA- Institut de Préhistoire et de Géologie du Quaternaire. Université Bordeaux 1.

(11000 à 12000 ans av. J.-C.). Aujourd'hui plus de 250 représentations gravées ou dessinées sont recensées parmi lesquelles on compte plus de 150 mammoth mais aussi des bisons, des chevaux, des bouquetins et des rhinocéros laineux. De plus, 14 signes tectiformes sont répertoriés et constituent un des éléments qui, depuis la découverte, ont incité les préhistoriens à rapprocher le site de Rouffignac d'autres grottes avoisinantes comme Bernifal, les Combarelles et Font de Gaume (Plassard, 2005). La découverte scientifique des oeuvres de la Grotte de Rouffignac date de 1956. Cette découverte fut à l'origine de plusieurs études concernant différents aspects de ce site. Toutes contribuent à donner une assez bonne connaissance de la caverne, tant du point de vue de sa géologie, que des différentes fréquentations préhistoriques et historiques dont elle fut l'objet. Une des caractéristiques de l'art pariétal non gravé de Rouffignac est le recours quasi exclusif au dessin noir. Une étude attentive de ces oeuvres montre qu'il s'agit bien d'un dessin au crayon et non d'une peinture (Barrière, 1982 ; Plassard, 1992). Le pigment utilisé ne fut que peu étudié, toutefois, des prélèvements réalisés sur certaines figures du *Grand Plafond* au moment de la découverte des figures pariétales ont permis une analyse qualitative sommaire qui a mis en évidence la présence de manganèse (Graziosi, 1956 et 1957). Au même moment, des tests chimiques, réalisés *in situ* par P. Grassé, ont également révélé la présence de manganèse sur un des mammoth de la *frise des dix mammoth* (Graziosi, 1956). Plus tard Barrière, (Barrière, 1982) signalera l'existence de plaquettes noires sur le sol d'une des galeries. Sans avoir analysé ces objets, il les a interprétés comme étant des crayons résultant d'un mélange d'argile et de manganèse. En fait, après analyse, une de ces plaquettes s'est avérée ne pas contenir de manganèse mais du fer, du cuivre, du titane, du zinc, de l'arsenic, du rubidium et de l'antimoine (Chaillat & Capdeville, 1983).

Au total, si les techniques artistiques mises en oeuvre à Rouffignac sont assez bien connues, la nature exacte du pigment reste imprécise. Or, on connaît la valeur des informations apportées par les analyses de pigments pour d'autres grottes comme Niaux, Cosquer, Chauvet et bien sûr Lascaux. Dans certains cas, la mise en évidence de charbon dans les pigments a ouvert la possibilité de datation au ^{14}C . A ce jour, de telles analyses font défaut à Rouffignac et l'analyse du pigment que les artistes paléolithiques y utilisèrent s'inscrit donc dans une double problématique. D'abord, une confirmation de la présence de manganèse identifiée par les analyses de 1956, ensuite, une recherche de charbon dans le pigment permettant d'envisager une datation des oeuvres grâce au radiocarbone. C'est ainsi que nous avons choisi de réaliser une campagne de mesures utilisant une méthode non destructive basée sur l'analyse par fluorescence X (XRF). Dans le cas précis des oeuvres pariétales, l'inamovibilité des dessins impose une mesure *in situ* utilisant un dispositif portable de terrain.

2. Méthode

2.1. La mesure par fluorescence X (XRF)

La spectrométrie par fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non destructive permettant d'identifier et de doser un ou plusieurs éléments chimiques (Van Grieken & Markowicz, 2002). Cette méthode autorise la mesure d'échantillons très variés (Adam, 1994) comme les alliages métalliques, les roches ou encore les biens culturels (peintures, céramiques, fresques, sculptures...). La méthode XRF (X-Ray Fluorescence) qui utilise comme source d'excitation un rayonnement X incident ne permet pas de mesurer certains éléments légers au regard de la faible valeur de leur section efficace d'ionisation. C'est ainsi que la mesure des éléments allant de l'hydrogène ($Z = 1$) jusqu'au phosphore ($Z = 15$) est impossible. On lui substitue (ou on lui adjoint, (Pappalardo *et al.*, 2003)) la méthode PIXE (Particle Induced X-ray Emission) permettant de caractériser certains éléments légers [$11 (\text{Na}) < Z < 22 (\text{Ti})$] au travers des raies K ou les éléments plus lourds ($Z > 40$) au travers des raies L et M par irradiation de l'échantillon non plus avec un rayonnement X mais avec des particules chargées comme les particules α (Pappalardo *et al.*, 2003). Notons que la mesure directe du carbone ($Z = 6$) reste impossible par l'une ou l'autre des deux méthodes. Dans le cas précis de cette première investigation sur le site de Rouffignac, la détection de manganèse ($Z = 25$) et de fer ($Z = 26$) peut s'effectuer assez simplement par la méthode XRF en utilisant un dispositif expérimental portable que nous décrirons plus loin. Notons qu'un tracé de couleur noire ne donnant aucun spectre caractéristique autre que le spectre de fluorescence de la roche mère pourra être interprété *a priori* comme n'étant constitué que de charbon sous réserve de confirmation par une analyse directe ultérieure (par exemple μ -Raman).

2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place dans la Grotte de Rouffignac devait tenir compte des nombreuses contraintes dues au site (grotte) et au respect de l'intégrité des oeuvres étudiées (aucun contact physique entre l'appareillage et le dessin). La chaîne de spectrométrie utilisée est constituée d'un petit générateur X (Bullet™ 40 kV, Moxtek) travaillant à 15 kV et 40 μA , d'un détecteur SDD (silicon drift detector, Röntec 1102), refroidi par effet Peltier et d'un dispositif de pointage optique, le tout étant relié à un système mobile d'acquisition de données spectrométriques. Ce système comporte un amplificateur de signal et un analyseur multicanaux intégré à un PC portable. Les figures 1 et 2 présentent respectivement une photographie de face de la tête du dispositif et une vue de l'appareillage complet en fonctionnement sur le site.

2.3. Choix des oeuvres et des points de mesure

Sur le site de Rouffignac, les dessins préhistoriques se répartissent en grands ensembles. Parmi ceux-ci nous avons choisi d'effectuer quelques analyses dans

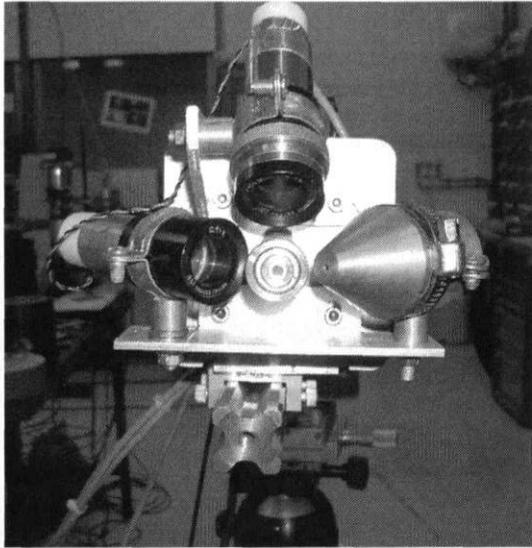


Figure 1 : Vue de face de la tête mobile du dispositif de mesure XRF, Générateur X (à droite), SDD (au centre), système de pointage optique (à gauche et en haut).

Figure 1: Front view of the XRF mobile head, X-ray tube (to the right), SDD (in the center), optical pointing system (to the left and at the top).

la galerie Henri Breuil ; (1) la frise des trois rhinocéros (2) le cheval au rognon de silex et (3) la frise des dix mammoths. Des mesures complémentaires ont eu lieu sur plusieurs figures du Grand Plafond qui compte en tout 65 représentations. Le choix des points de mesure sur un dessin répond d'abord à la nécessité d'accessibilité à la figure (forte concavité de la paroi et irrégularité de la roche calcaire). Lorsqu'un dessin est choisi, la mesure doit alors être réalisée sur une région où le pigment est appliqué avec une épaisseur et une largeur de trait en adéquation avec la géométrie du faisceau d'irradiation (6 mm X 4 mm).

2.4. Spectre d'émission du générateur X

Le traitement des résultats de mesure nécessite la connaissance préalable du spectre d'émission X du générateur en son point de fonctionnement. A cet effet, un programme de simulation numérique de type Monte Carlo *Macalu 7.53* (Tola, 1999) a permis sa construction pas à pas à partir de l'énergie la plus haute (15 keV) et en comparant les réponses simulées et expérimentales obtenues avec quelques corps purs. La figure 3 présente le graphe exprimant le taux de comptage (s^{-1}) de fluorescence (mesuré sur la raie K_{α}) pour 13 éléments purs sur un domaine d'énergie s'étendant de 1,5 et 15 keV. Ce graphe montre l'excellente cohérence des résultats entre les valeurs issues de la simulation numérique et de l'expérience. Il est à noter que le calcium n'étant pas techniquement mesurable à l'état de corps pur (instabilité à l'air), la valeur le concernant a été déduite d'une mesure d'un échantillon de $Ca(OH)_2$ après application d'une correction de 20 % sur la valeur du taux de comptage (donnée obtenue par simulation). Notons enfin que la valeur de tension (15 kV) appliquée au générateur X permet d'obtenir une excellente sensibilité de détection du manganèse, élément que nous recherchons en priorité.

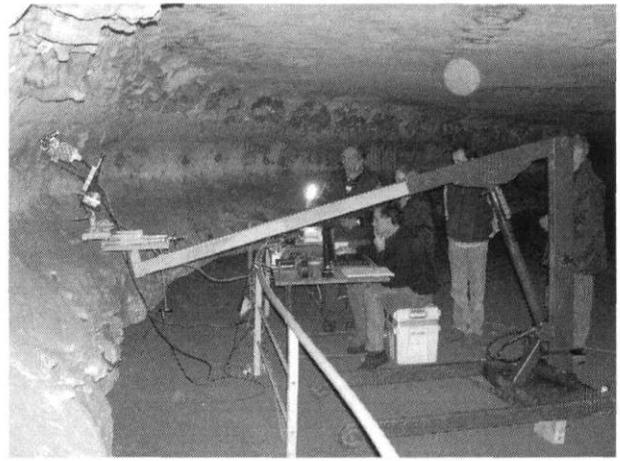


Figure 2 : Vue générale du dispositif de mesure XRF dans la Grotte de Rouffignac.

Figure 2: Overview of the XRF measurement device into the Rouffignac cave.

2.5. Traitement des spectres expérimentaux

On peut considérer le matériau mesuré comme étant constitué de deux couches. La couche 1 (roche) est un matériau d'épaisseur infinie vis-à-vis du rayonnement X incident. Il est composé majoritairement de $CaCO_3$ (craie), de H_2O (hydratation de la roche) avec des traces de Mn, Fe et Ba. La couche 2 (dessin) est un matériau de faible épaisseur appliqué sur la couche 1. Il est composé majoritairement de manganèse de fer et de baryum que nous avons assimilé en première approximation aux oxydes MnO_2 , Fe_2O_3 et BaO . Les hypothèses choisies pour la composition chimique de la roche et des traits des dessins sont résumées au tableau 1. Après traitement des spectres de fluorescence, nous obtenons six taux de comptages correspondant à l'intégrale des pics issus des raies K_{α} du Mn, K_{α} du Fe et ($L_{\alpha} + L_{\beta 1}$) du Ba présents à la fois dans la roche et dans le trait de dessin. Pour chaque

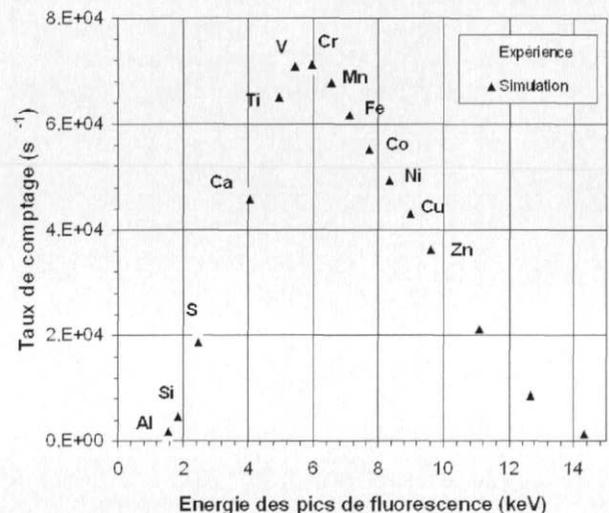


Figure 3 : Taux de comptage (s^{-1}) en fonction de l'énergie (keV) de la raie K_{α} de fluorescence de 13 éléments pour la simulation et l'expérience.

Figure 3: Fluorescence counting rate (s^{-1}) versus K_{α} -ray energy line (keV) of 13 elements for simulation and experimental data.

	Constituant principal	Composés majoritaires	Composés minoritaires
Roche mère	Carbonate de calcium (craie)	CaCO ₃ H ₂ O	Fe ₂ O ₃ MnO ₂ BaO
Pigment noir	Bioxyde de manganèse	MnO ₂ H ₂ O	Fe ₂ O ₃ BaO

Tableau 1 : Hypothèses sur la nature des constituants de la roche et du pigment noir.

Table 1: Hypothesis on the chemical composition of the cliff and of the black pigment.

spectre, une déconvolution des pics de fluorescence du manganèse et du fer est nécessaire car la raie K_{β} du Mn (6,49 keV) et la raie K_{α} du fer (6,40 keV) se recouvrent. Ceci est aisément réalisé grâce à un spectre expérimental mesuré sur une figure de la grotte de Rouffignac dont le pigment ne contient pas de fer (BISON100). La valeur trouvée pour le rapport K_{β}/K_{α} caractérisant le manganèse (0,151) diffère de celle évaluée (0,136) par Schönfeld (Schönfeld et Janßen, 1996). Cette apparente anomalie est vraisemblablement inhérente à nos conditions expérimentales particulières sans que nous puissions pour le moment en donner une explication précise. Le point important reste que la mesure de ce rapport a été effectuée dans les mêmes conditions que nos expériences. Les pics de fluorescence déconvolués du Mn (K_{α} , K_{β}), Fe (K_{α} , K_{β}) et Ba (L_{α} et $L_{\beta 1}$) issus du spectre de la roche sont alors soustraits de ceux issus du spectre global (dessin + paroi rocheuse). Les valeurs des masses surfaciques (g/m^2) et les compositions pondérales en oxydes (MnO₂, Fe₂O₃ et BaO) des dessins sont alors établies en utilisant des courbes d'étalonnage. Ces courbes sont obtenues par simulation Monte Carlo (Macalu 7.53) en faisant varier les proportions relatives théoriques entre les différents constituants du matériau analysé. Il est à noter que devant la quantité importante de manganèse contenue dans le trait du dessin (élément majoritaire), la valeur de la masse surfacique de MnO₂ exerce une influence notable sur l'aire des pics de fluorescence caractéristiques des raies K_{α} et K_{β} du fer. A titre d'exemple, la figure 4 montre,

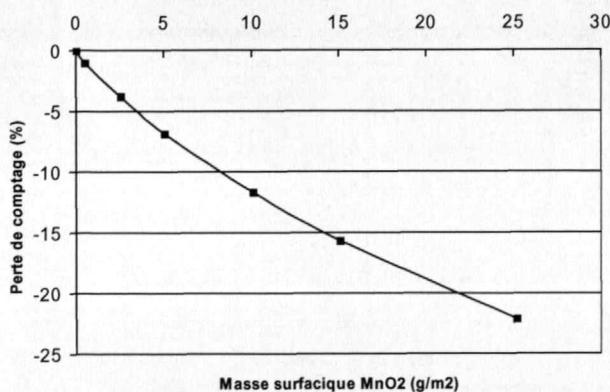


Figure 4 : Perte de comptage (%) de la raie K_{α} du fer en fonction de la masse surfacique de MnO₂ (g/m^2).

Figure 4: Counting rate loss (%) of the iron K_{α} line versus MnO₂ mass thickness (g/m^2).

pour nos conditions expérimentales, une simulation de la perte de comptage du pic caractéristique de la raie K_{α} du fer en fonction de la masse surfacique de MnO₂ (g/m^2). L'établissement de ce type de courbe permet d'estimer la correction à appliquer lors du traitement des données.

2.6. Considérations sur les incertitudes de mesure

L'incertitude globale sur un résultat de mesure XRF *in situ* peut se décomposer en un certain nombre de composantes. L'incertitude relative sur la répétabilité des mesures (mesurages successifs pour des conditions de mesure identiques) est excellente puisque toujours inférieure à 1 %. Celle sur la reproductibilité de mesure (mesurages successifs avec repositionnement de l'appareillage à chaque mesure) est également assez faible (~ 1,5 %). Par contre l'incertitude relative sur la déconvolution des pics de faible amplitude (p. ex L_{α} et $L_{\beta 1}$ du Ba) issus des spectres expérimentaux peut être estimée à près de 10 %. Une valeur identique peut être attribuée à l'incertitude relative engendrée par la mesure d'une roche au relief irrégulier, ce qui est généralement le cas à Rouffignac, induisant irrémédiablement une variation de la géométrie de mesure. L'incertitude sur l'homogénéité de la composition de la roche mère est quant à elle extrêmement difficile à évaluer. La connaissance de ce paramètre est cependant essentielle car nous n'avons pas accès directement à la composition de la roche sous-jacente au dessin. Des mesures XRF de la roche au voisinage des dessins ont montré des variations de composition pouvant atteindre 10 %. L'incertitude relative moyenne associée aux valeurs des rapports oxyde métallique/total oxydes consignés dans les trois dernières colonnes du tableau 2 peut être en première approximation évaluée respectivement à 25 % pour le fer, 10 % pour le manganèse et 35 % pour le baryum.

3. Résultats et discussion

3.1. Approche qualitative

Une première observation de l'ensemble des résultats montre la présence systématique de manganèse sur les figures analysées. D'ores et déjà, nous pouvons donc confirmer les premières observations de Graziosi (Graziosi, 1956) qui affirmait que « la substance noire employée était du manganèse ». D'une manière générale, à Rouffignac, le manganèse est presque toujours associé au fer et au baryum. Un seul dessin (BISON100 sur le Grand Plafond) est un cas très particulier car son pigment ne contient pas de fer. La méthode XRF possédant une limite de détection insuffisante pour les éléments de $Z < 16$, aucune conclusion ne peut être tirée sur la présence d'éléments légers en faible concentration dans les dessins noirs. C'est le cas de l'aluminium que l'on pourrait trouver associé aux pigments du paléolithique sous la forme d'oxydes substitués du type $Al_x Mn_y O_z \cdot x H_2O$ (Guineau *et al.*, 2001). Une mesure XRF sur un mouchage de torche (carbone) d'âge indéterminé présent sur le Grand Plafond a révélé un spectre de fluorescence caractéristique de la composition de la roche mère. Lors de notre campagne

Localisation	Représentation	Ref. dessin (Barrière, 1982)	Localisation mesure XRF	Commentaires	Fe ₂ O ₃ /*total oxydes (%)	MnO ₂ /*total oxydes (%)	BaO/*total oxydes (%)	
Grand Plafond	Bouquetin	BOUQ102	poitrail	-	16,5 ± 4,2	69 ± 7	14,3 ± 4,3	
	Bison	BISON100	patte avant	pigment très épais	~ 0,2	94 ± 9	6,1 ± 2,0	
	Mammouth	MAM107	sommet tête	tracé diffus		15,9 ± 4,4	79 ± 8	5,2 ± 1,8
		MAM121	trait patte arrière	oblitére MAM122		18,3 ± 4,5	77 ± 8	4,3 ± 1,5
		MAM80	trait dans MAM80	-		peu de signal	traces	peu de signal
		MAM89	défense gauche	trait normal		peu de signal	traces	peu de signal
				trait atténué		peu de signal	traces	peu de signal
Cheval	CHEV87	jointure queue	endroit proche prélèvement (Graziosi, 1956)		26,4 ± 6,7	66 ± 6	8,1 ± 1,5	

Galerie Henri Breuil	Rhinocéros	RH183	entre les cornes	-	26,4 ± 6,6	68 ± 7	5,4 ± 1,9
			oeil	peu de pigment	30,0 ± 6,7	63 ± 6	7,3 ± 2,2
		RH185	lèvre	trait épais	14,4 ± 3,5	81 ± 8	4,1 ± 1,5
			blessure	trait noir	9,2 ± 2,5	86 ± 9	5,1 ± 1,7
	Cheval	CHEV186	naseau	-	22,5 ± 5,6	67 ± 7	11,0 ± 3,3
	Mammouth	MAM194	tête	-	28,4 ± 7,5	58 ± 6	13,5 ± 4,1
		-		23,2 ± 6,0	68 ± 7	8,7 ± 2,6	
		MAM199	Naissance de la trompe sous l'œil	**15 kV, 40 µA	23,9 ± 6,0	68 ± 7	8,6 ± 3,0
			**30 kV, 20 µA	25,0 ± 6,5	67 ± 7	7,7 ± 2,8	

*total oxydes: somme Fe₂O₃ + MnO₂ + BaO

**conditions de fonctionnement du générateur X

Tableau 2 : Résultats des mesures par fluorescence X (XRF) de quelques dessins noirs de la Grotte de Rouffignac.

Table 2: Results of XRF measurements of some black drawings of the Rouffignac Cave.

d'analyses sur les œuvres pariétales de Rouffignac, une mesure XRF sur un trait de dessin noir n'a jamais donné un tel résultat. On peut donc en conclure qu'aucun dessin analysé n'a été exécuté exclusivement au charbon. Si du carbone d'origine organique a été mélangé au pigment soit intentionnellement (pour renforcer la couleur) soit accidentellement (pollution par un résidu de combustion), la méthode XRF ne permet pas de le déceler.

3.2. Approche quantitative

L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté au tableau 2. Dans celui-ci, chaque dessin est référencé selon la notation établie par Claude Barrière (Barrière, 1982) avec pour chacun d'eux une localisation précise de l'endroit de la mesure. Chaque résultat d'analyse est présenté sous la forme du pourcentage de l'oxyde considéré (Fe₂O₃, BaO ou MnO₂) contenu dans la somme de ces trois oxydes. Nous détaillons ci-dessous, à titre illustratif, quelques exemples concernant des dessins revêtant un intérêt historique ou scientifique particulier.

Parmi les figures du *Grand Plafond*, le mammouth dit le «Grand Père» (MAM107) est l'une des représentations animales les plus remarquables du bestiaire de Rouffignac. La figure 5 (en haut) montre une superposition des spectres obtenus d'une part sur un trait noir du dessin (front de l'animal) et sur la roche mère (à quelques centimètres du trait noir). Ces spectres permettent de visualiser en particulier les raies K_α et K_β du calcium de la roche ainsi que le pic K_α du manganèse (élément peu visible dans la paroi calcaire mais très présent dans le pigment noir du dessin).

Dans la Galerie *Henri Breuil*, au dessus de la croupe du dernier rhinocéros (RH185) de la *frise des trois rhinocéros*, il est possible d'observer au revers d'un rognon de silex au relief tourmenté, un dessin au noir tout à fait remarquable représentant une tête de cheval.

La figure 5 (en bas) montre les spectres de fluorescence comparés du dessin (sur le naseau de l'animal) et de la roche sous-jacente (silex recouvert d'une couche d'oxyde de fer). Le pic K_α du calcium est considérablement réduit de part la nature même de la roche sous-jacente. Le pic du silicium (K_α = 1,74 keV) possède une faible intensité pour une toute autre raison, à savoir la faible sensibilité de la méthode XRF pour les éléments de faible numéro atomique. Le pic caractéristique du fer provenant de la couche d'oxyde de surface est lui parfaitement visible sur les deux spectres. Le pic K_α du manganèse est uniquement présent sur le spectre du dessin au noir.

La figure 6 (en haut) montre les spectres issus de l'analyse d'un bison (BISON100) du *Grand Plafond*, qui semble un cas unique puisque l'analyse quantitative a révélé une quantité extrêmement faible de fer dans le trait noir. Les pics de fer détectés proviennent quasi exclusivement de la roche sous-jacente. Le léger décalage en énergie observé entre les deux spectres (dessin et roche) dans la zone [K_β(Mn) + K_α(Fe)] provient du fait que l'on mesure uniquement la raie K_α du fer (6,40 keV) dans le spectre de la roche seule alors que dans le cas du dessin au noir on mesure à la fois la raie K_β du manganèse (6,49 keV) du dessin et la raie K_α du fer de la roche sous-jacente.

La figure 6 (en bas) présente les résultats de l'analyse d'uncheval(CHEV87)du*GrandPlafond*.Historiquement, cette figure est l'une des plus intéressantes car c'est sur celle-ci que Paolo Graziosi a effectué en 1956, peu après la découverte *scientifique* des œuvres, un prélèvement à des fins analytiques dont l'endroit, à la jointure de la queue, reste encore visible. Il nous est apparu important d'effectuer une mesure au plus près de cet endroit afin de confirmer ou d'infirmer la conclusion de Graziosi. L'exploitation des résultats de nos analyses valide la présence de manganèse sur ce dessin et complète la connaissance du pigment par une analyse quantitative dont les résultats sont consignés au tableau 2.

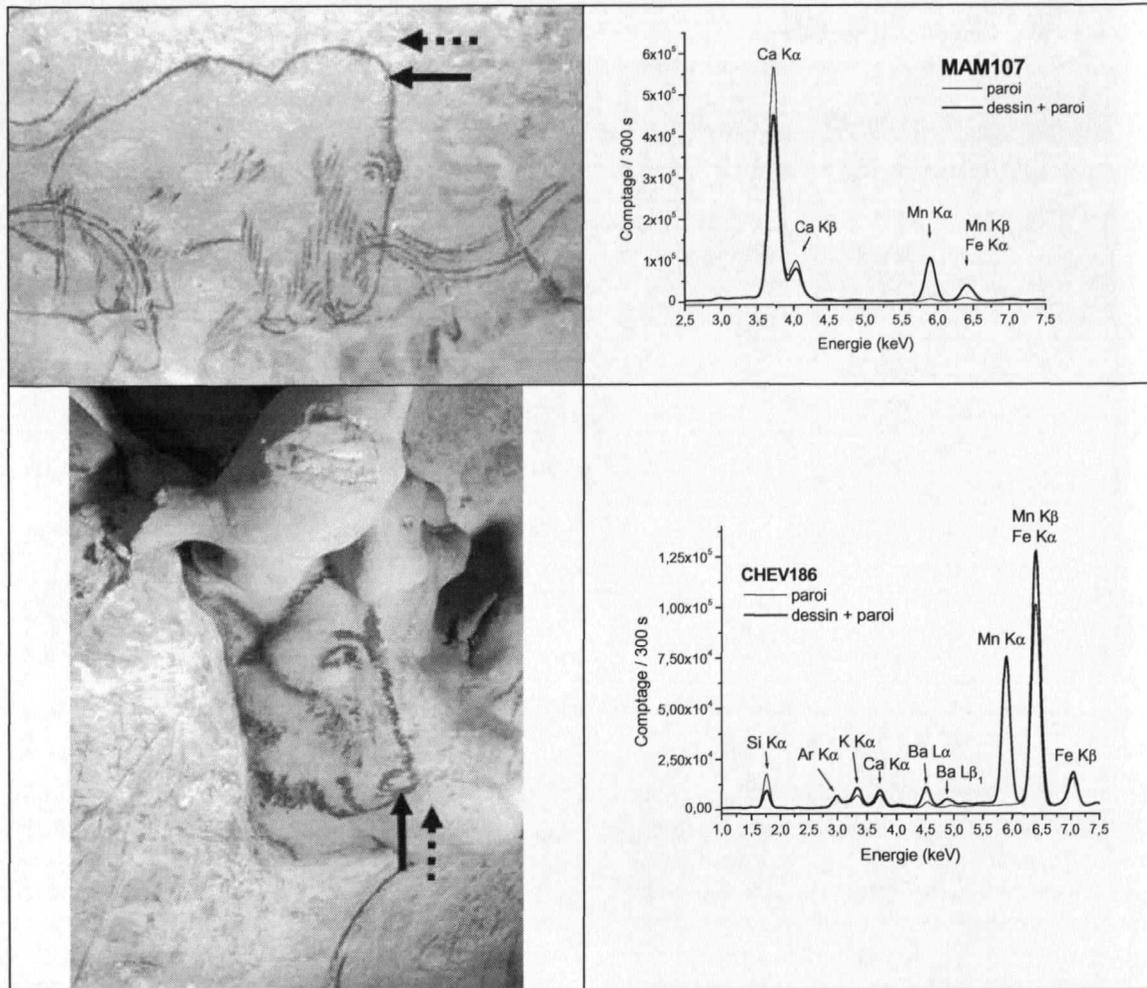


Figure 5 : Spectres obtenus sur le «Grand Père» (MAM107) et sur le «Cheval au rognon de silex» (CHEV186). Flèche pleine (dessin), flèche en pointillé (paroi).

Figure 5: Spectra obtained on the «Grand Father» (MAM107) and on the “Horse over the flint stone” (CHEV186). Solid arrow (drawing), dashed arrow (cliff).

D’une manière générale, la baisse de la teneur en bioxyde de manganèse dans le pigment induit systématiquement une augmentation de l’oxyde de fer dans celui-ci pendant que la teneur en oxyde de baryum ne semble pas être corrélée à celle des deux autres composés et reste toujours inférieure à 15 %. La figure 7 montre la variation de la masse surfacique totale (g/m^2) des oxydes du pigment noir pour ces mêmes dessins et indique clairement qu’il n’existe aucune corrélation entre la masse surfacique du pigment et la composition pondérale des oxydes le constituant. En faisant abstraction du cas particulier d’une figure (BISON100) et en négligeant la présence d’eau et de composés à base d’éléments légers (p. ex. Al), la composition typique moyenne du pigment noir d’un dessin de Rouffignac pourrait être la suivante ; 70 % de bioxyde de manganèse, 20 % d’oxyde de fer et 10 % d’oxyde de baryum. Les valeurs des masses surfaciques de la matière déposée sur la roche s’étendent quant à elles sur un intervalle allant de 1 à 11 g/m^2 avec pour valeur moyenne environ 4 g/m^2 . La présence de baryum dans le pigment noir nous autorise à suspecter la présence par exemple d’hollandite ($\text{Ba Mn}_8\text{O}_{16} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) ou/et de romanechite ($\text{Ba}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x \text{H}_2\text{O}$), composés minéraux déjà rencontrés dans des contextes archéologiques

(Chalmin *et al.*, 2004 ; Guineau *et al.*, 2001). Notons que la romanechite est un minéral naturel présent notamment en Dordogne près de Lascaux (Chalmin, 2003). Une analyse des phases minéralogiques en présence dans le pigment par diffraction X (méthode XRD portable) permettrait de confirmer cette hypothèse.

4. Conclusion

Le résultat des analyses par fluorescence X d’une douzaine de figures pariétales de la Grotte de Rouffignac a montré une présence systématique de manganèse sur le trait de dessin confirmant ainsi les conclusions des premières investigations sommaires de 1956. Au vu du nombre d’analyses effectuées dans les différents secteurs du site, nous pouvons considérer que notre échantillonnage était représentatif de l’ensemble des œuvres de Rouffignac. Sauf cas isolé, nous pouvons donc prédire que toutes les figures au noir du site sont dessinées à l’aide de crayons à base de manganèse. Par contre, l’approche quantitative des résultats montre que le pigment de manganèse utilisé à Rouffignac possède une composition variable. Ces investigations préliminaires suggèrent la nécessité de compléter cette

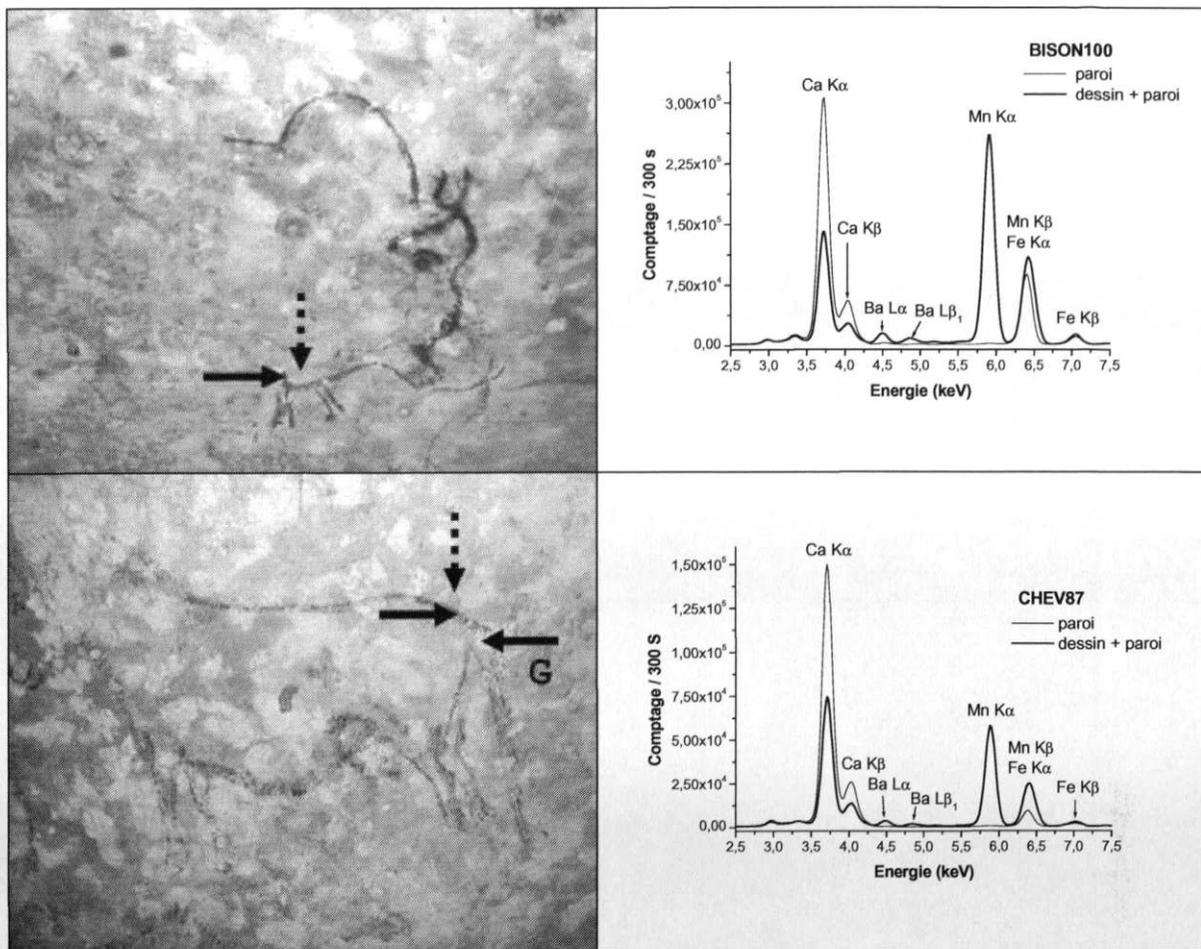


Figure 6 : Spectres obtenus sur un bison (BISON100) et sur un cheval (CHEV87) du Grand Plafond. Flèche pleine (dessin), flèche en pointillé (paroi), G (échantillon de Graziosi, 1956).
 Figure 6: Spectra obtained on a bison (BISON100) and on a horse (CHEV87) over the "Grand Plafond". Solid arrow (drawing), dashed arrow (cliff), G (Graziosi's sample, 1956).

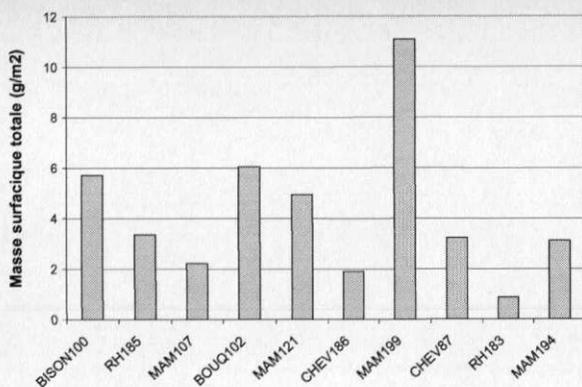


Figure 7 : Masse surfacique (g/m²) de la somme des oxydes (MnO₂, Fe₂O₃, BaO) contenus dans le pigment noir de quelques dessins (moyenne sur 2 points de mesure pour RH185, MAM199 et RH183).
 Figure 7: Mass thickness (g/m²) of the sum of oxides (MnO₂, Fe₂O₃, BaO) contained into the black pigment of some drawings (Mean value calculated with two measurements for RH185, MAM199 et RH183).

étude par des analyses PIXE-α (mesure des éléments légers dans le pigment) et XRD (identification des phases minéralogiques). Les présents résultats permettent de conclure qu'aucun des dessins noirs mesurés n'a été exécuté exclusivement au charbon ce qui ne veut pas dire que du carbone n'a pas été, intentionnellement ou

accidentellement, mélangé au pigment noir. L'utilisation de la méthode d'analyse *in situ* Raman (Vandenabeele *et al.*, 2004) pourrait résoudre ce délicat problème dont la solution ouvrirait éventuellement la porte à une possibilité de datation directe des œuvres dessinées de Rouffignac par le radiocarbone.

5. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Hélène Valladas (LSCE, UMR CEA-CNRS 1572), Alain Pluquet (CEA LIST \DeTeCS\SSM) et Jean Plassard (S.A.R.L. Grotte de Rouffignac) qui ont activement soutenu ce projet.

Bibliographie

ADAM, A., 1994 - Aide à l'expertise des oeuvres d'art par spectrométrie X. In Journées de spectrométrie Gamma et X 93 (12-14 octobre 1993) : 13-16.
 BARRIÈRE, C., 1982 - *L'art pariétal de Rouffignac*. Ed. Picard, Paris.
 CHAILLAT, C., CAPDEVILLE, E., 1983 - *Contribution physique à l'étude du colorant employé pour la réalisation des dessins de la grotte préhistorique de Rouffignac*. Mémoire, Université de Bordeaux III, France.

- CHALMIN, E., 2003 - *Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur*. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France.
- CHALMIN, E., MENU, M., POMIÈS, M.P., VIGNAUD, C., AUJOLAT, N., GENESTE, J.M., 2004 - Les blasons de Lascaux. *L'anthropologie*, 108 : 571-592.
- GUINEAU, B., LORBLANCHET, L., GRATUZE, B., DULIN, L., ROGER, P., AKRICH, R., MULLER, F., 2001 - Manganese black pigments in prehistoric paintings. The case of the black frieze of Pech Merle (France). *Archaeometry*, 43, (2): 211-225.
- GRAZIOSI, P., 1956 - Analyses chimiques des peintures de la grotte de Rouffignac. *La Nature*, N° 3258, revue mensuelle, Dunod.
- GRAZIOSI, P., 1957 - Rapport du Professeur Paolo Graziosi à la Direction de l'Architecture (1957) In Nougier, L.R., Robert, R., *Rouffignac ou la guerre des mammoths*. Paris, Ed. La Table Ronde. 295-299.
- PAPPALARDO, G., COSTA, E., MARCHETTA, C., PAPPALARDO, L., ROMANO, F.P., ZUCCHIATTI, A., PRATI, P., MANDO, P.A., MIGLIORI, A., PALOMBO, L., VACCARI, M.G., 2003 - Non destructive characterization of Della Robbia sculptures at the Bargello museum in Florence by the combined use of PIXE and XRF portable systems. *Journal of Cultural Heritage*, 5:183-188.
- PAPPALARDO, L., ROMANO, S., GARRAFFO, S., DE SANOIT, J., MARCHETTA, C., PAPPALARDO, G., 2003 - The improved LNS-PIXE-alpha portable system: archaeometric applications. *Archaeometry*, 45, (2): 321-327.
- PLASSARD, F., 2005 - *Les grottes ornées de Combarelles, Font-de-Gaume, Bernisfal et Rouffignac. Contexte archéologique, style et thèmes des représentations*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, France.
- PLASSARD, J., 1992 - Réflexion sur l'art de Rouffignac. *L'Anthropologie*, Paris, T. 96 : 356-368.
- SCHÖNFELD, E., JANBEN, H., 1996 - Evaluation of atomic shell data. *Nuclear Instruments and Methods*, A 369: 527-533.
- TOLA, F., 1999 - Logiciels d'aide à la conception et l'optimisation de jauges nucléaires. *Communication personnelle*.
- VANDENABEELE, P., WEIS, T.L., GRANT, E.R., MOENS, L.J., 2004 - A new instrument adapted to in situ Raman analysis of objects of art. *Analytical and bioanalytical Chemistry*, 379, (1): 137-142.
- VAN GRIEKEN, R.E., MARKOWICZ, A.A., 2002 - *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Second Ed, New York, Basel.